

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-172492

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl. C08G 59/30  
C09D163/00

(21)Application number : 05-181949 (71)Applicant : TORAY CHIOKOOLE KK

(22)Date of filing : 28.06.1993 (72)Inventor : KATSUHATA KATSUHIKO  
NOSE SEIICHI  
KURAMOTO HIROYOSHI

(30)Priority

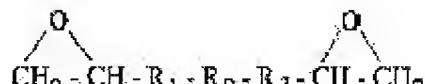
Priority number : 04293735 Priority date : 07.10.1992 Priority country : JP

## (54) SOLID POLYSULFIDE-MODIFIED EPOXY RESIN, AND COATING COMPOSITION USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject compound represented by a specific formula and useful for coating materials excellent in flexibility, chemical resistance, toughness and adhesivity.

CONSTITUTION: The objective compound represented by the formula (R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> are organic groups containing aromatic rings; R<sub>2</sub> is organic group containing sulfur) (preferably bisphenol and polysulfide, respectively), having a mol. wt. of  $\geq 1000$ , preferably  $\geq 1500$ , and produced by reacting a solid bisphenol epoxy resin, etc., with a mercapto group-ended polysulfide compound, etc.



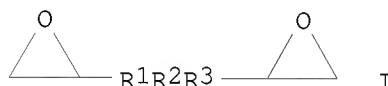
AN 1994:703203 HCAPLUS  
 DN 121:303203  
 ED Entered STN: 24 Dec 1994  
 TI Solid polysulfide-modified epoxy resins and coating compositions containing them  
 IN Katsuhata, Katsuhiko; Nose, Seiichi; Kuramoto, Hiroyoshi  
 PA Toray Thiokol KK, Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08G059-30  
 ICS C09D163-00  
 CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)  
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 06172492	A	19940621	JP 1993-181949	19930628 <--
PRAI JP 1993-181949	A	19930628		
JP 1992-293735		19921007		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 06172492	ICM C08G059-30 ICS C09D163-00 IPCI C08G0059-30 [ICM,5]; C08G0059-00 [ICM,5,C*]; C09D0163-00 [ICS,5] IPCR C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-30 [I,A]; C09D0163-00 [I,C*]; C09D0163-00 [I,A]	

GI



AB The title epoxy resins I (R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> = aromatic ring-containing organic groups; R<sub>2</sub> = S-containing organic groups) with average mo. weight  $\geq 1000$  and impact-resistant coating compns. containing I and optionally curing agents are claimed. Thus, 85 parts Epikote 1004 was treated with 15 parts Thiokol LP 55 to give a solid polysulfide-modified epoxy resin, 100 parts of which was mixed with 6.2 parts ADEKA Hardener EH 227 (modified polyamine) and 200 parts MEK to give a coating, which was spread on a galvanized steel sheet at wet thickness 200  $\mu\text{m}$ , cured at 60°, immersed in water at 60°, then cured at room temperature for 10 days to give a sample coating film, which showed good impact resistance.  
 ST solid polysulfide epoxy resin coating; impact resistant polysulfide epoxy coating; curing agent polysulfide epoxy coating  
 IT Rubber, polysulfide  
 RL: PREP (Preparation)  
 (reaction products with epoxy resins, preparation of, modified polyamines-crosslinked, coatings, impact-resistant)  
 IT Galvanized iron and steel  
 RL: USES (Uses)  
 (sheets, coatings on, solid polysulfide-modified epoxy resin compns., containing polyamine curing agents, impact-resistant)  
 IT Polysulfides

RL: PREP (Preparation)  
(epoxy, preparation of, modified polyamines-crosslinked, coatings,  
impact-resistant)

IT Coating materials  
(impact-resistant, solid polysulfide-modified epoxy resin compns.,  
containing modified polyamine curing agents)

IT Epoxy resins, uses  
RL: PREP (Preparation)  
(polysulfide-, preparation of, modified polyamines-crosslinked, coatings,  
impact-resistant)

IT 52037-99-7, ADEKA Hardener EH 220 111516-04-2, Adeka Hardener EH 227  
144246-22-0, Fujicure 5001  
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
(crosslinking agents, for solid polysulfide-modified epoxy resins, for  
impact-resistant coatings)

IT 25068-38-6DP, Epikote 1004, reaction products with mercaptan-terminated  
polysulfides  
RL: PREP (Preparation)  
(preparation of, modified polyamines-crosslinked, coatings,  
impact-resistant)

DERWENT-ACC-NO: 1994-238836

DERWENT-WEEK: 199429

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solid polysulphide-modified epoxy! resin for anti-corrosion paint compsn. for zinc-coated steel plate, paint excels in flexibility, chemical resistance, durability and adhesion.

INVENTOR: KATSUHATA K; KURAMOTO H ; NOSE S

PATENT-ASSIGNEE: TORAY THIOKOL CO LTD[THIO]

PRIORITY-DATA: 1992JP-293735 (October 7, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 06172492 A</u>	June 21, 1994	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 06172492A	N/A	1993JP-181949	June 28, 1993

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C08G59/30	20060101
CIPS	C09D163/00	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06172492 A

BASIC-ABSTRACT:

Solid polysulphide-modified epoxy resin of formula (1) is new [where R1, R3 = aromatic ring-contg. organic rad; R2 = S-atom-contg. organic rad] wherein av. mol. wt. is at least 1000.

Also claimed are the resin where R1, R3 = bisphenol-skeletoned organic rad. and a paint compsn. for molten Zn plating surface contg. (a) said epoxy resin and (b) a curing agent.

USE/ADVANTAGE - Used in corrosion-proof paint on molten Zn-coated steel plate in coastal areas heavy industrial areas and cities where Zn is readily corroded. Product excels in flexibility, resistance to chemicals, durability and adhesion. Paint requires less drying time and the film is tough.

In an example, 90 pts. wt. of 'Epicoat 1004' by Yuka Shell Epoxy KK was added to 5 pts. of mercaptan-end polysulphide at 135 deg.C, after mercaptan rad. disappeared mixt. was cooled to room temp. 100 pts. wt. of above epoxy resin. Curing agent = 6.2 pts. of 'Adeka Hardener EH-227'. Solvent = 200 pts. wt. MEK. Impact strength of coating on molten Zn-plated steel plate = complete adhesion.

In a second example, epoxy resin 100 pts. solvent = 45 pts. xylene. Adhesivity after ageing at high humidity = 25/25.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SOLID POLYSULPHIDE MODIFIED POLYPOXIDE RESIN ANTI CORROSION PAINT COMPOSITION ZINC COATING STEEL PLATE FLEXIBLE CHEMICAL RESISTANCE DURABLE ADHESIVE

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to a solid polysulfide modified epoxy resin. This invention relates to a coating composition with shock resistance drying time is short and good and strong adhesion power to various adherends, such as a hot-dip zinc-coated steel sheet, especially about the coating composition which used the above-mentioned solid polysulfide modified epoxy resin.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] The galvanized steel sheet, especially the hot-dip zinc-coated steel sheet are used for a bridge, a railroad, a building, the offshore structure, etc. by the anti-corrosiveness which stood high. The anti-corrosiveness of a hot-dip zinc-coated steel sheet is demonstrated by the protective film formation which zinc oxidizes, forms precise coats, such as a zinc oxide and zinc hydroxide, and intercepts oxygen and water from the iron surface, and the sacrifice corrosion prevention operation which the zinc which covered the iron surface dissolves previously. However, in the seashore zone where the influence of a sea salt particle or sea water reaches, a protective film is not made easily and it is easy to exhaust zinc. In the area with the air pollution by nitrogen oxides or a sulfur oxide, a zincky corrosion rate is large and it is known that a life will become short. Therefore, in order for consumption of zinc to expect long-term corrosion prevention in an intense seashore zone and city part, it is preferred to paint on a hot-dip zinc-coated steel sheet.

[0003] The motion which paints in order to make a tall stack etc. into the color which matched the surrounding scene has increased from the rise of earth environment concern in the thermal power plant currently built in the industrial area etc., or the iron mill. However, such a tall stack does not have few cases where a hot-dip zinc-coated steel sheet is used.

[0004] However, as compared with a non-galvanized steel sheet, the adhesion of a hot-dip

zinc-coated steel sheet of a paint is bad, a blister, peeling, etc. occur for a short period of time, and there is a problem of \*\*\*\*. For example, a coat embrittles by the reaction between zinc and a coat, and a general-purpose oily system anticorrosive paint, ready mixed paint, etc. peel easily.

[0005]Then, it stuck also to the adherend which is hard to stick like a hot-dip zinc-coated steel sheet easily, and drying time was short, shock resistance was good, and development of the coating composition in which consumption of zinc can expect long-term corrosion prevention in an intense seashore zone, a heavy industry area, and a city zone was desired.

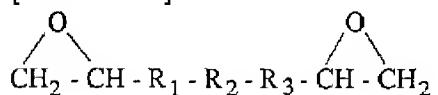
[0006]Therefore, the purpose of this invention has short drying time, and its shock resistance is good, and it is providing the solid polysulfide modified epoxy resin used for a coating composition with strong adhesion power to various adherends and the above-mentioned coating compositions, such as a hot-dip zinc-coated steel sheet.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In view of the above-mentioned purpose, as a result of research, wholeheartedly this invention persons, A coating composition containing a solid polysulfide modified epoxy resin which has a specific structure, and a hardening agent found out that drying time was short, shock resistance was good, and adhesion power to various adherends, such as a hot-dip zinc-coated steel sheet, was strong, and thought it out to this invention.

[0008]That is, a solid polysulfide modified epoxy resin of this invention is a general formula.

[Formula 2]



(however,  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_3$  are the organic groups containing an aromatic ring, and  $\text{R}_2$  is an organic group containing a sulfur atom.) -- it is a polysulfide modified epoxy resin shown, and is characterized by the average molecular weight being 1000 or more.

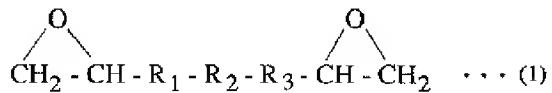
[0009]The coating composition of this invention is (a). The above-mentioned solid polysulfide modified epoxy resin is contained.

[0010]The coating composition for molten zinc plated surfaces of this invention is (a). The above-mentioned solid polysulfide modified epoxy resin and (b) A hardening agent is contained.

[0011]This invention is explained to details below.

[1]A solid polysulfide modified epoxy resin solid polysulfide modified epoxy resin is a following general formula (1). It is expressed.

[Formula 3]



[0012]The above-mentioned general formula (1) Inner  $R_1$  and  $R_3$  are an organic group containing an aromatic ring, and  $R_2$  is an organic group containing a sulfur atom.

[0013]Although the organic group containing a bisphenol skeleton, a novolac type organic group, a glycidyl amine type organic group, etc. are mentioned as organic group  $R_1$  containing the above-mentioned aromatic ring, and  $R_3$ , the organic group containing especially a bisphenol skeleton is preferred.

[0014]As an organic group containing the above-mentioned bisphenol skeleton, For example, a bisphenol A type epoxy resin, a bisphenol A D type epoxy resin, A bisphenol smooth S form epoxy resin, a halogenated-bisphenol-A type epoxy resin, The thing which has a bisphenol skeleton of molecular structure equivalent to bisphenol skeletons, such as bisphenol F type epoxy resin and a halogenated bisphenol female mold epoxy resin, or the thing which has molecular structure similar to these can be mentioned.

[0015]The above-mentioned general formula (1) Organic group  $R_2$  containing an inner sulfur atom is a following general formula (2) preferably. It is a polysulfide skeleton shown.

[Formula 4]

$$(-R_4 - S_m)_n = \dots \quad (2)$$

[0016]The above-mentioned general formula (2) To inside, it is desirable especially preferred that the ranges of the average content m of S are 1-3, and it is 1.5-2.5. Furthermore, it is desirable especially preferred that it is 1-50, and the ranges of the average content n of a polysulfide skeleton are 2-30.

[0017]The above-mentioned general formula (2) It is preferred that it is an organic group containing two or more carbon atoms, and inner  $R_4$  is especially a following general formula

(3). What is shown is preferred.

[Formula 5]

$$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4-$$

[0018]The average molecular weight of a polysulfide modified epoxy resin which was mentioned above is 1500 or more preferably 1000 or more. An average molecular weight does not serve as a solid at a room temperature by less than 1000, and the purpose of this invention cannot be attained.

[0019]A solid polysulfide modified epoxy resin which was mentioned above, For example, usual solid epoxy resin, i.e., solid bisphenol type epoxy resin, solid novolak type epoxy resin,

etc., etc., Substances (for example, mercaptan and polysulfide compound etc.) which have a polysulfide skeleton can be manufactured by making it react with the bottom of existence of a catalyst of the third class amines, alkali, etc., or a non-catalyst.

[0020] Content of a polysulfide skeleton in the above-mentioned solid polysulfide modified epoxy resin is controllable by choosing appropriately a molecular weight of a compound which has a polysulfide skeleton used as a raw material. Content of a polysulfide skeleton is controllable also by choosing appropriately a molecular weight of solid bisphenol type epoxy resin. Content of a polysulfide skeleton is controllable also by adjusting a reaction ratio (quantitative ratio of both ingredients made to react) of a compound and bisphenol type epoxy resin which has a polysulfide skeleton.

[0021] [2](a) which mentioned above a coating composition of coating composition this invention fundamentally A solid polysulfide modified epoxy resin is contained. It is (a) especially. A solid polysulfide modified epoxy resin and (b) A thing containing a hardening agent is preferred.

[0022](b) The hardening agent above-mentioned hardening agent is what has an epoxy group of a solid polysulfide modified epoxy resin or a hydroxyl group, and reactivity, For example, polyamine, polyaminoamide, dicyandiamide, imidazole derivatives, an acid anhydride, block isocyanate, melamine resin, etc. are mentioned.

[0023](1) As polyamine polyamine, For example, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, Pentaethylenehexamine, isophorone diamine, 1,3-bis(aminomethyl) cyclohexane, M-xylenediamine, cyclohexylamine, N-cyanoethyl xylylene diamine, N-aminoethyl piperazine, 1-(2-aminoethyl) piperazine, N-cyanoethyl xylylene diamine, menthonaphtene diamine, polyamine epoxy resin adduct that makes an epoxy resin react to superfluous amine, and is manufactured, A polyamine ethyleneoxy door duct, a polyamine propyleneoxy door duct, cyanoethylation polyamine, Or a dehydration condensation thing produced by making polyamine, phenols, and aldehyde react, denaturation polyamine ("ADEKA hardener EH-220" by Asahi Denka Kogyo K.K.) [ for example, ] "ADEKA hardener EH-221", "ADEKA hardener EH-227", "ADEKA hardener EH-230", "ADEKA hardener EH-257-17", "ADEKA hardener EH-303B", "ADEKA hardener EH-531" and "ADEKA hardener EH-752D", "Ancamine MCA" by the ray See eye Japan Limited. The "epicure 3012" made from Ciba-Geigy Japan "ARARUDAIDO X1101" Oil recovery Shell Epoxy, "The epicure 3255", "epicure XD-358", "EPO mate B-002W", "The EPO mate N-001", "EPO mate QX-2", and "EPO mate RX-3", "SUMIKYUA AF" by Sumitomo Chemical Co., Ltd., "EPO MIKKU Q-611" by Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., "Daito Kral HD-438" made from Large Capital Industry, "Daito Kral HD-801CB", "Daito Kral HD-Q", "Daito Kral I-1199", "Daito Kral J-1666", "Daito Kral SK-900FCB", "Daito Kral X-973", "Daito Kral X-1301S", "Daito Kral X-1321", "Daito Kral X-1777A", "Daito Kral X-1840", "Daito Kral X-1942", "Daito Kral X-2392", and "Daito Kral X-2733",

"FUJIKYUA#5001" by "lacquer enamel MAIDO WH-036-S" Fuji Chemical Industry made from Dainippon Ink Industry, "RIAKUTO CA-101", "RIAKUTO CA-681", etc. "SAMMAIDO E-1001" made from "FUJIKYUA#5420" and "FUJIKYUA E-1604" Sanwa Chemical industry and "SAMMAIDO W-3000", and by Sanyo Chemical Industries, Ltd. are mentioned.

[0024](2) As polyaminoamide polyaminoamide, For example, "ADEKA hardener EH-203" and "ADEKA hardener EH-204" by Asahi Denka Kogyo K.K., "SAMMAIDO #150-65" of "toe MAIDO #225-ND" by Fuji Chemical Industry and a product made from "toe MAIDO#245" Sanwa Chemical industry, "SAMMAIDO #305-70X", "SAMMAIDO #351-55", "SAMMAIDO #390-70", etc. are mentioned.

[0025](3) What is manufactured by the polymerization of cyanamid can be used as dicyandiamide dicyandiamide.

[0026](4) As imidazole-derivatives imidazole derivatives, For example, 2-methylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-phenylimidazole, 2-undecylimidazole, 2-heptadecylimidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-ethylimidazole, 1-cyanoethyl-2-undecylimidazole, 1-cyanoethyl-2-undecyl imidazolium TORIMETETO, 1-cyanoethyl-2-phenyl imidazolium TORIMETETO, 2-methyl imidazolium isocyanurate, 2-phenyl imidazolium isocyanurate, 2,4-diamino-6-[2-methyl imidazolyl (1)]-ethyl-S-triazine, 2,4-diamino-6-[2-ethyl imidazolyl (1)]-ethyl-S-triazine, 2,4-diamino-6-[2-undecyl imidazolyl (1)]-ethyl-S-triazine, 2-phenyl-4,5-hydroxymethylimidazole, 2-phenyl-4-hydroxy-5-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-phenyl-4,5-JI (cyanoethoxy methyl) imidazole, 1-dodecyl-2-methyl-3-benzyl imidazolium chloride, 1,3-dibenzyl-2-methylimidazolium chloride, etc. are mentioned.

[0027]As an acid anhydride acid anhydride, for example (5) Phthalic anhydride, trimellitic anhydride, Pyromellitic dianhydride, ethylene glycol bis(trimellitate), a maleic anhydride, Tetrahydro phthalic anhydride, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, and methylene tetrahydro phthalic anhydride, Methyl and methylene tetrahydro phthalic anhydride, methylbutenyl tetrahydro phthalic anhydride, A dodecetyl succinic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, methylhexahydrophthalic anhydride, a succinic anhydride, a methylcyclohexene dicarboxylic anhydride, an alkyl styrene maleic anhydride copolymer, a chlorendic anhydride, a poly azelain acid anhydride, etc. are mentioned.

[0028](6) Block isocyanate used by block isocyanate this invention is obtained by carrying out the mask of the isocyanate group of a compound which has an isocyanate group by phenol, alcohol, caprolactam, etc.

[0029](7) Melamine resin used by melamine resin this invention makes what was produced by making dicyandiamide or urea react under existence of ammonia react to formalin, and let it be methylolmelamine. As such melamine resin, "Cymel 303" by Mitsui Cyanamid, "SUMIMARU M-40" by Sumitomo Chemical Co., Ltd., "SUMIMARU M-66D", "SUMIMARU M-55", etc. are mentioned, for example.

[0030]Blending ratio above (b) Although the amount of hardening agent used changes with kinds of hardening agent to be used, it is preferred that they are about 0.5-80 weight sections to solid polysulfide modified epoxy resin 100 weight section.

[0031]Although it is preferred to use it by independent [ its ] as for a solid polysulfide modified epoxy resin which is a resinous principle, a small amount of usual solid epoxy resin (a solid bisphenol epoxy resin, solid novolak type epoxy resin, etc.) can be mixed and used for it if needed.

[0032](a) which mentioned above a coating composition of other ingredient this inventions fundamentally Solid polysulfide modified epoxy resin, (b) To a hardening agent (necessity is accepted and it is (c) usual solid epoxy resin is added). A substance etc. which have compatibility or compatibility, such as an organic solvent which furthermore dissolves a solid polysulfide modified epoxy resin if needed and a nonresponsive diluent, or reactive diluent, can be added.

[0033](1) As an organic solvent which dissolves an organic solvent solid polysulfide modified epoxy resin, a compound of a ketone system, an aromatic hydrocarbon system, an ether system, an ester system, and an alcohol system can be used. Specifically, acetone, methyl ethyl ketone, methyl butyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, etc. are mentioned as a thing of a ketone system. Toluene, xylene, etc. are mentioned as a thing of an aromatic hydrocarbon system. As a thing of an ether system, methyl cellosolve, ethylcellosolve, butyl cellosolve, a tetrahydrofuran, etc. are mentioned. As a thing of an ester system, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, pentyl acetate, etc. are mentioned. Methanol, ethanol, propanol, butanol, isobutanol, etc. are mentioned as a thing of an alcohol system.

[0034]When solubility, workability, etc. are taken into consideration, especially in an above-mentioned organic solvent, it is preferred to use methyl ethyl ketone, xylene, methyl cellosolve, a tetrahydrofuran, ethyl acetate, methyl isobutyl ketone, methyl butyl ketone, cyclohexanone, etc.

[0035]Using only one sort, two or more sorts may be mixed and the above-mentioned organic solvents may be used.

[0036]Blending ratios of a blending ratio solid polysulfide modified epoxy resin and an organic solvent are [ as opposed to / generally / solid polysulfide modified epoxy resin 100 weight section ] an organic solvent although it changes somewhat with kinds etc. of organic solvent to be used 50-300 It is preferred to consider it as a weight section.

[0037](2) As a diluent nonresponsive diluent, dibutyl phthalate, ether ether of glycol, styrene, phenols, etc. can be used.

[0038]As reactive diluent, n-butyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, 2-ethylhexyl glycidyl ether, phenyl-glycidyl-ether, cresyl-glycidyl-ether, polyethylene-glycol glycidyl ether, polypropylene-

glycol glycidyl ether, 1, and 6-hexanediol diglycidyl ether etc. can be used.

[0039]Although a blending ratio of a blending ratio solid polysulfide modified epoxy resin, and a nonresponsive diluent or reactive diluent changes somewhat with kinds etc. of a nonresponsive diluent to be used or reactive diluent, Generally, it is preferred to make a nonresponsive diluent or reactive diluent into five to 30 weight section to solid polysulfide modified epoxy resin 100 weight section.

[0040](3) In addition, in a coating composition of this invention, if needed besides the above-mentioned ingredient further. Aluminium powder, carbon black, wollastonite, kaolin, Clay, zinc phosphate, titanium oxide, iron oxide, silica sand, silica, cyanine green, Cyanine blue, talc, calcium carbonate, bentonite, mica, fillers, such as aluminium hydroxide, organic bentonite, mica powder, the chrome yellow, zinc dust, ultramarine, quartz powder, barium sulfate, iron black, and piece of phosphorus-like iron oxide, an extender, a reinforcing member, and paints - it hangs down and various kinds of additive agents, such as a stop agent, can be blended.

[0041] [3](a) among coating compositions of this invention which carried out coating composition \*\*\*\* for molten zinc plated surfaces A solid polysulfide modified epoxy resin and (b) A thing containing a hardening agent, Adhesion power especially to a molten zinc plated surface is strong, and moreover drying time is short, and since shock resistance is good, it is suitable as a coating composition for molten zinc plated surfaces.

[0042]

[Function]The solid polysulfide modified epoxy resin of this invention has good chemical resistance and adhesive and high steam interception nature.

[0043]The coating composition of this invention is (a). A solid polysulfide modified epoxy resin and (b) Blend a hardening agent, and since, It sticks also to the adherend which is hard to stick like molten zinc plating, and drying time is short, shock resistance is good, and consumption of zinc can expect long-term anti-corrosiveness also in an intense seashore zone, a heavy industry area, and a city zone.

[0044]

[Example]The following examples explain this invention still in detail.

After dissolving synthetic solid bisphenol-type-epoxy-resin ( Epicoat 1004 made from Oil recovery Shell Epoxy) 85 weight section of an example 1 solid polysulfide modified epoxy resin at 135 \*\*, Addition mixing of the mercaptan end polysulfide compound (product thiokol LP gas [ made from Toray Industries Thiokol ]-55) 15 weight section was carried out, after checking that the mercaptan group had disappeared thoroughly, it cooled to the room temperature and the solid polysulfide modified epoxy resin was obtained.

[0045]After dissolving synthetic solid bisphenol-type-epoxy-resin ( Epicoat 1004 made from Oil recovery Shell Epoxy) 90 weight section of an example 2 solid polysulfide modified epoxy resin at 135 \*\*, Addition mixing of the mercaptan end polysulfide compound (product [ made from

Toray Industries Thiokol ] thiokol LP gas-55) 10 weight section was carried out, after checking that the mercaptan group had disappeared thoroughly, it cooled to the room temperature and the solid polysulfide modified epoxy resin was obtained.

[0046]After dissolving synthetic solid bisphenol-type-epoxy-resin ( Epicoat 1004 made from Oil recovery Shell Epoxy) 95 weight section of an example 3 solid polysulfide modified epoxy resin at 135 \*\*, Addition mixing of the mercaptan end polysulfide compound (product [ made from Toray Industries Thiokol ] thiokol LP gas-3) 5 weight section was carried out, after checking that the mercaptan group had disappeared thoroughly, it cooled to the room temperature and the solid polysulfide modified epoxy resin was obtained.

[0047]Solid polysulfide modified epoxy resin 100 weight section obtained in example 4 Example 1 was dissolved in methyl-ethyl-ketone 200 weight section, denaturation polyamine ( ADEKA hardener EH227 by Asahi Denka Kogyo K.K.) 6.2 weight section was mixed as a hardening agent, and it was considered as the coating composition. This was stiffened on condition of predetermined and the shock resistance to the hot-dip zinc-coated steel sheet was evaluated. A measurement result is shown in the 1st table with a presentation.

[0048]Solid polysulfide modified epoxy resin 100 weight section obtained in example 5 Example 2 was dissolved in methyl-ethyl-ketone 200 weight section, denaturation polyamine ( ADEKA hardener EH227 by Asahi Denka Kogyo K.K.) 6.9 weight section was mixed as a hardening agent, and it was considered as the coating composition. This was stiffened on condition of predetermined and the shock resistance to the hot-dip zinc-coated steel sheet was evaluated. A measurement result is shown in the 1st table with a presentation.

[0049]Solid polysulfide modified epoxy resin 100 weight section obtained in example 6 Example 3 was dissolved in methyl-ethyl-ketone 200 weight section, denaturation polyamine ( ADEKA hardener EH227 by Asahi Denka Kogyo K.K.) 5.7 weight section was mixed as a hardening agent, and it was considered as the coating composition. This was stiffened on condition of predetermined and the shock resistance to the hot-dip zinc-coated steel sheet was evaluated. A measurement result is shown in the 1st table with a presentation.

[0050]Comparative example 1 solid bisphenol epoxy resin ( Epicoat 1004 made from Oil recovery Shell Epoxy) 100 weight section is dissolved in methyl-ethyl-ketone 200 weight section, Denaturation polyamine ( ADEKA hardener EH227 by Asahi Denka Kogyo K.K.) 8.3 weight section was mixed as a hardening agent, and it was considered as the coating composition. This was stiffened on condition of predetermined and the shock resistance to the hot-dip zinc-coated steel sheet was evaluated. A measurement result is shown in the 1st table with a presentation.

[0051]In order to evaluate the shock-resistant adhesive property of the coating composition of measurement above-mentioned each shock-proof example and a comparative example, After applying the coating composition at 200 micrometers of wet thickness on the hot-dip zinc-

coated steel sheet (Z22) of 0.5 mm of board thickness and making it harden at 60 \*\* for 30 minutes, it was immersed in 60 \*\* warm water on the 1st, and was made to harden for ten days at a room temperature further. The painted surface of this hot-dip zinc-coated steel sheet was turned up, weight with a mass of 500 g which has a radius of circle 6.35 mm in radius at a tip was dropped from a height of 50 cm, and shock resistance was evaluated.

[0052]

\*\* One Solid polysulfide modified epoxy resin of the front presentation (weight section)

example 4 example 5 solid polysulfide modified epoxy resin example 1 100 - Solid polysulfide modified epoxy resin of Example 2 - 100 hardening-agent ADEKA hardener EH-227. 6.2 6.9

solvent methyl ethyl ketone 200 Measurement of 200 performance shock resistance Fitness <sup>(1)</sup>  
fitness <sup>(1)</sup> [0053]

\*\* One Table Solid polysulfide modified epoxy resin of the presentation (\*\* coming) (weight section) example 6 comparative-example 1 solid polysulfide modified epoxy resin example 3 100 - solid bisphenol-type-epoxy-resin Epicoat 1004 - 100 hardening-agent ADEKA hardener EH-227 5.7 8.3 solvent methyl ethyl ketone 200 Measurement of 200 performance shock resistance Fitness <sup>(1)</sup> poor <sup>(2)</sup> [0054]Note (1) : The coat had stuck to the hot-dip zinc-coated steel sheet thoroughly.

(2) : the coat exfoliated thoroughly in the hot-dip zinc-coated steel sheet.

[0055]A coat sticks the coating composition of this invention to a hot-dip zinc-coated steel sheet well, and is excellent in shock resistance so that more clearly than the 1st table. On the other hand, in the coating composition of the comparative example 1, the coat exfoliated thoroughly from the hot-dip zinc-coated steel sheet.

[0056]Solid polysulfide modified epoxy resin 100 weight section obtained in example 7 Example 1 was dissolved in tetrahydrofuran 200 weight section, denaturation polyamine (Fuji Chemical Industry FUJIKYUA#5001) 7.3 weight section was mixed as a hardening agent, and it was considered as the coating composition. This was stiffened on condition of predetermined and the following way estimated the shock-resistant adhesion to the hot-dip zinc-coated steel sheet. A measurement result is shown in the 2nd table with a presentation.

[0057]Comparative example 2 solid bisphenol epoxy resin (Epicoat 1004 made from Oil recovery Shell Epoxy) 100 weight section is dissolved in tetrahydrofuran 200 weight section, Denaturation polyamine (Fuji Chemical Industry FUJIKYUA#5001) 9.8 weight section was mixed as a hardening agent, and it was considered as the coating composition. This was stiffened on condition of predetermined and the shock-resistant adhesion to the hot-dip zinc-coated steel sheet was similarly estimated as Example 7. A measurement result is shown in the 2nd table with a presentation.

[0058]In order to evaluate the shock-resistant adhesive property of the coating composition of

the measurement above-mentioned example 7 of shock-resistant adhesion, and the comparative example 2, After applying the coating composition at 200 micrometers of wet thickness on the hot-dip zinc-coated steel sheet (Z22) of 0.5 mm of board thickness and making it harden at 60 \*\* for 30 minutes, it was neglected on the conditions of 100% of 40 \*\* and humidity on the 1st, and was made to harden for ten days at a room temperature further. The painted surface of this hot-dip zinc-coated steel sheet was turned up, and weight with a mass of 500 g which has a radius of circle 6.35 mm in radius at a tip was dropped from a height of 50 cm. The Scotch tape with a width [ by Nichiban Co., Ltd. ] of 18 mm was stuck on it, it tore off at a stretch, and shock-resistant adhesion was evaluated.

[0059]

\*\* Two Solid polysulfide modified epoxy resin of the front presentation (weight section) example 7 comparative-example 2 solid polysulfide modified epoxy resin example 1 100 - solid bisphenol-type-epoxy-resin Epicoat 1004 - 100 hardening agent FUJIKYUA#5001. 7.3 9.8 solvent tetrahydrofuran 200 Measurement of a 200 performance shock-resistant adhesive property Fitness <sup>(1)</sup> poor <sup>(2)</sup> [0060]Note (1) : The coat had stuck to the hot-dip zinc-coated steel sheet thoroughly.

(2) : the coat exfoliated thoroughly in the hot-dip zinc-coated steel sheet.

[0061]A coat sticks the coating composition of this invention to a hot-dip zinc-coated steel sheet well, and is excellent in shock-resistant adhesion so that more clearly than the 2nd table. On the other hand, in the coating composition of the comparative example 2, the coat exfoliated thoroughly from the hot-dip zinc-coated steel sheet.

[0062]After dissolving synthetic solid bisphenol-type-epoxy-resin ( Epicoat 1001 made from Oil recovery Shell Epoxy) 100 weight section of an example 8 solid polysulfide modified epoxy resin in xylene 45 weight section, Mercaptan end polysulfide compound (product [ made from Toray Industries Thiokol ] thiokol LP gas-3) 50 weight section was added, and mixed heating was carried out at 90 \*\*. After checking that the mercaptan group had disappeared thoroughly, it cooled to the room temperature and the solid polysulfide modified epoxy resin dissolved in xylene was obtained.

[0063]After dissolving synthetic solid bisphenol-type-epoxy-resin ( Epicoat 1001 made from Oil recovery Shell Epoxy) 100 weight section of an example 9 solid polysulfide modified epoxy resin in xylene 45 weight section, Mercaptan end polysulfide compound (product [ made from Toray Industries Thiokol ] thiokol LP gas-55) 35 weight section was added, and mixed heating was carried out at 90 \*\*. After checking that the mercaptan group had disappeared thoroughly, it cooled to the room temperature and the solid polysulfide modified epoxy resin dissolved in xylene was obtained.

[0064]After dissolving synthetic solid bisphenol-type-epoxy-resin ( Epicoat 1001 made from Oil recovery Shell Epoxy) 100 weight section of an example 10 solid polysulfide modified epoxy

resin in cyclohexane 135 weight section, Mercaptan end polysulfide compound (product [ made from Toray Industries Thiokol ] thiokol LP gas-55) 35 weight section was added, and mixed heating was carried out at 90 \*\*. After checking that the mercaptan group had disappeared thoroughly, it cooled to the room temperature and the solid polysulfide modified epoxy resin dissolved in xylene was obtained.

[0065]The solid polysulfide modified epoxy resin dissolved in the xylene obtained in example 11 Example 8 was independently used as the constituent for paints. This was stiffened on condition of predetermined and the high-humidity condition to the hot-dip zinc-coated steel sheet estimated the adhesion after care of health. A measurement result is shown in the 3rd table with a presentation.

[0066]The solid polysulfide modified epoxy resin dissolved in the xylene obtained in example 12 Example 9 was independently used as the constituent for paints. This was stiffened on condition of predetermined and the high-humidity condition to the hot-dip zinc-coated steel sheet estimated the adhesion after care of health. A measurement result is shown in the 3rd table with a presentation.

[0067]Solid polysulfide modified epoxy resin 100 weight section (what was dissolved in cyclohexanone 100 weight section: solid content conversion) obtained in example 13 Example 1, As a hardening agent, titanium oxide 75 weight section and talc 75 weight section were further mixed with denaturation polyamine ( ADEKA hardener EH220 by Asahi Denka Kogyo K.K.) 6.5 weight section as an additive agent, and it was considered as the coating composition. This was stiffened on condition of predetermined and the high-humidity condition to the hot-dip zinc-coated steel sheet estimated the adhesion after care of health. A measurement result is shown in the 3rd table with a presentation.

[0068]Solid polysulfide modified epoxy resin 100 weight section (what was dissolved in xylene 35 weight section: solid content conversion) obtained in example 14 Example 2, As a hardening agent, titanium oxide 75 weight section and talc 75 weight section were further mixed with denaturation polyamine ( ADEKA hardener EH220 by Asahi Denka Kogyo K.K.) 1.6 weight section as an additive agent, and it was considered as the coating composition. This was stiffened on condition of predetermined and the high-humidity condition to the hot-dip zinc-coated steel sheet estimated the adhesion after care of health. A measurement result is shown in the 3rd table with a presentation.

[0069]Solid polysulfide modified epoxy resin 100 weight section (solid content conversion) dissolved in the cyclohexanone obtained in example 15 Example 10, As a hardening agent, titanium oxide 75 weight section and talc 75 weight section were further mixed with denaturation polyamine ( ADEKA hardener EH220 by Asahi Denka Kogyo K.K.) 5.0 weight section as an additive agent, and it was considered as the coating composition. This was stiffened on condition of predetermined and the high-humidity condition to the hot-dip zinc-

coated steel sheet estimated the adhesion after care of health. A measurement result is shown in the 3rd table with a presentation.

[0070]Comparative example 3 solid bisphenol type epoxy resin (it dissolves in cyclohexanone 100 weight section, and product ( Epicoat 1004 made from Oil recovery Shell Epoxy) made from Oil recovery Shell Epoxy 100 weight section) As a hardening agent, titanium oxide 75 weight section and talc 75 weight section were further mixed with denaturation polyamine ( ADEKA hardener EH220 by Asahi Denka Kogyo K.K.) 5.9 weight section as an additive agent, and it was considered as the coating composition. This was stiffened on condition of predetermined and the high-humidity condition to the hot-dip zinc-coated steel sheet estimated the adhesion after care of health. A measurement result is shown in the 3rd table with a presentation.

[0071]In order for a high-humidity condition to estimate the shock-resistant adhesive property of the coating composition of the measurement above-mentioned examples 11-15 of the adhesion after care of health, and the comparative example 3, After applying the coating composition to 35 micrometers of dry membrane thickness and making it harden for seven days at 20 \*\* on the hot-dip zinc-coated steel sheet (SGC400 Z35) of 3.2 mm of board thickness, it was recuperated on the conditions of 100% of 50 \*\* and humidity on the 5th. The 25 squares (5x5) were put into this painted surface at intervals of 2 mm, the Scotch tape with a width [ by Nichiban Co., Ltd. ] of 18 mm was stuck on it, and the high-humidity condition estimated the rate of the squares of remaining when it tears off at a stretch, as adhesion after care of health.

[0072]

\*\* 3 -- solid polysulfide modified epoxy resin of the front presentation (weight section) example 11 example 12 solid polysulfide modified epoxy resin example 8 100 - solid polysulfide modified epoxy resin of Example 9 - 100 solvent xylene . 45 It is measurement of the adhesion after care of health at 45 performance high-humidity condition. 25/25 25/25[0073]

\*\* Three Table Solid polysulfide modified epoxy resin of the presentation (\*\* coming) (weight section) example 13 example 14 solid polysulfide modified epoxy resin example 1 100 - Solid polysulfide modified epoxy resin of Example 2 - 100 hardening-agent ADEKA hardener EH-220 6.5 1.6 solvent cyclohexanone 100 50 additive-agent titanium oxide 75 75 Talc 75 It is measurement of the adhesion after care of health at 75 performance high-humidity condition. 25/25 25/25[0074]

\*\* Three Table Solid polysulfide modified epoxy resin of the presentation (\*\* coming) (weight section) example 15 comparative-example 3 solid polysulfide modified epoxy resin example 10 100 - Solid bisphenol type epoxy resin - 100 hardening-agent ADEKA hardener EH-220.5.0 5.9 solvent cyclohexanone 100 100 additive-agent titanium oxide 75 75 Talc 75 It is measurement of the adhesion after care of health at 75 performance high-humidity condition. 25/25 6/25

[0075]A coat sticks the coating composition of this invention to a hot-dip zinc-coated steel sheet well, and is excellent in the adhesion after care of health according to the high-humidity condition so that more clearly than the 3rd table. On the other hand, in the coating composition of the comparative example 3, the adhesion to the hot-dip zinc-coated steel sheet of a coat was bad.

[0076]

[Effect of the Invention]Since the solid polysulfide modified epoxy resin of this invention has a polysulfide skeleton, it is excellent in flexibility, chemical resistance, endurance, toughness, and adhesion, as explained in full detail above.

[0077]The coating composition of this invention is stuck also to the adherend which is hard to stick like a hot-dip zinc-coated steel sheet, its drying time is short, and its shock resistance is good.

[0078]Furthermore, the coating composition of this invention is applied on a hot-dip zinc-coated steel sheet, and serves as a paint with which consumption of zinc can expect long-term corrosion prevention in an intense seashore zone, a heavy industry area, and a city zone.

[0079]The coating composition of this invention which has the above characteristic is suitable to apply to a bridge, a railroad, a building, a marine vessel, the offshore structure, etc., and raise anti-corrosiveness.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

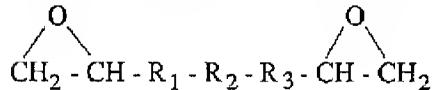
---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A general formula [Formula 1]



(However,  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_3$ ) It is an organic group containing an aromatic ring, and  $\text{R}_2$  is an organic group containing a sulfur atom. Solid polysulfide modified epoxy resin, wherein it is a polysulfide modified epoxy resin shown and the average molecular weight is 1000 or more.

[Claim 2]A solid polysulfide modified epoxy resin characterized by said  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_3$  being the organic groups containing a bisphenol skeleton in the solid polysulfide modified epoxy resin according to claim 1.

[Claim 3](a) A coating composition containing the solid polysulfide modified epoxy resin according to claim 1 or 2.

[Claim 4]In the coating composition according to claim 3, said constituent is (b). A coating composition containing a hardening agent.

[Claim 5](a) The solid polysulfide modified epoxy resin according to claim 1 or 2 and (b) A coating composition for molten zinc plated surfaces containing a hardening agent.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172492

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 0 8 G 59/30 N H R 8416-4 J  
C 0 9 D 163/00 P J D 8830-4 J

審査請求 未請求 請求項の数5(全9頁)

(21)出願番号 特願平5-181949

(22)出願日 平成5年(1993)6月28日

(31)優先権主張番号 特願平4-293735

(32)優先日 平4(1992)10月7日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000219325

東レチオコール株式会社  
千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レビ  
ル

(72)発明者 勝畠 勝彦

千葉県市原市千種海岸2の3 東レチオコ  
ール株式会社千葉工場内

(72)発明者 能瀬 清一

千葉県市原市千種海岸2の3 東レチオコ  
ール株式会社千葉工場内

(72)発明者 蔵本 博義

千葉県市原市千種海岸2の3 東レチオコ  
ール株式会社千葉工場内

(74)代理人 弁理士 高石 橘馬

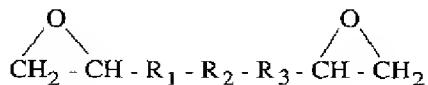
(54)【発明の名称】 固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂、及びそれを用いた塗料組成物

(57)【要約】

【目的】 乾燥時間が速く、耐衝撃性が良好で、溶融亜  
鉛メッキ鋼板などの各種被着体に対する密着力が強い塗  
料組成物を提供する。

【構成】 一般式

【化1】

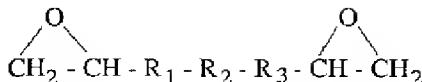


(ただし、R<sub>1</sub> 及びR<sub>3</sub> は、芳香族環を含有する有機基  
であり、R<sub>2</sub> は硫黄原子を含有する有機基である。) で  
示されるポリサルファイド変性エポキシ樹脂であって、  
その平均分子量が1000以上である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式

## 【化1】



(ただし、R<sub>1</sub> 及びR<sub>3</sub> は、芳香族環を含有する有機基であり、R<sub>2</sub> は硫黄原子を含有する有機基である。) で示されるポリサルファイド変性エポキシ樹脂であって、その平均分子量が1000以上であることを特徴とする固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂。

【請求項2】 請求項1に記載の固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂において、前記R<sub>1</sub> 及びR<sub>3</sub> は、ビスフェノール骨格を含有する有機基であることを特徴とする固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂。

【請求項3】 (a) 請求項1又は2に記載の固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を含有することを特徴とする塗料組成物。

【請求項4】 請求項3に記載の塗料組成物において、前記組成物が(b) 硬化剤を含有することを特徴とする塗料組成物。

【請求項5】 (a) 請求項1又は2に記載の固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂と、(b) 硬化剤とを含有することを特徴とする溶融亜鉛メッキ面用塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂に関する。また本発明は、上記固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を用いた塗料組成物に関し、特に、乾燥時間が短く、耐衝撃性が良好で、溶融亜鉛メッキ鋼板などの各種被着体に対する密着力が強い塗料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 亜鉛メッキ鋼板、特に溶融亜鉛メッキ鋼板は、その卓越した防食性により、橋梁、鉄道、建築物、海洋構造物などに使用されている。溶融亜鉛メッキ鋼板の防食性は、亜鉛が酸化して酸化亜鉛、水酸化亜鉛などの緻密な皮膜を形成して鉄の表面から酸素と水を遮断する保護皮膜形成と、鉄の表面を覆った亜鉛が先に溶解する犠牲防食作用とにより発揮される。ところが、海塩粒子や海水の影響が及ぶ海岸地帯では保護皮膜ができにくく、亜鉛が消耗しやすい。また、窒素酸化物や硫黄酸化物による大気汚染がある地域では、亜鉛の腐食速度が大きく、耐用年数が短くなることが知られている。従って、亜鉛の消耗が激しい海岸地帯や都市部において長期の防食を期待するには、溶融亜鉛メッキ鋼板上に塗装を行うのが好ましい。

【0003】 また、地球環境的な関心の高まりから、工業地帯等に建設されている火力発電所や製鉄所などでは、高層煙突等を周囲の景観にマッチした色彩にするた

めに塗装をおこなう動きが多くなっている。ところが、このような高層煙突等には、溶融亜鉛メッキ鋼板が使用される場合が少なくない。

【0004】 しかしながら、溶融亜鉛メッキ鋼板は非メッキ鋼板に比較して塗料の密着性が悪く、短期間でふくれやはがれなどが発生しやすいという問題がある。例えば、汎用の油性系さび止めペイントや合成樹脂調合ペイントなどは、亜鉛と塗膜間の反応により塗膜が脆化し、はがれやすい。

10 【0005】 そこで、溶融亜鉛メッキ鋼板のように密着しにくい被着体にも容易に密着し、乾燥時間が短く、耐衝撃性が良好で、亜鉛の消耗が激しい海岸地帯、重工業地帯、及び都市地帯において長期の防食を期待できる塗料組成物の開発が望まれていた。

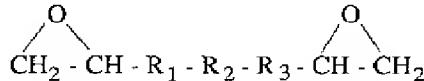
【0006】 従って、本発明の目的は、乾燥時間が短く、耐衝撃性が良好で、溶融亜鉛メッキ鋼板などの各種被着体に対する密着力が強い塗料組成物、及び上記塗料組成物に使用する固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を提供することである。

## 20 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み銳意研究の結果、本発明者らは、特定の構造を有する固形のポリサルファイド変性エポキシ樹脂と、硬化剤とを含有する塗料組成物は、乾燥時間が短く、耐衝撃性が良好で、溶融亜鉛メッキ鋼板などの各種被着体に対する密着力が強いことを見出し、本発明に想到した。

【0008】 すなわち、本発明の固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂は、一般式

## 【化2】



(ただし、R<sub>1</sub> 及びR<sub>3</sub> は、芳香族環を含有する有機基であり、R<sub>2</sub> は硫黄原子を含有する有機基である。) で示されるポリサルファイド変性エポキシ樹脂であって、その平均分子量が1000以上であることを特徴とする。

【0009】 本発明の塗料組成物は、(a) 上記固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を含有することを特徴とする。

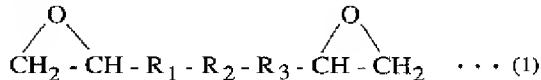
40 【0010】 また、本発明の溶融亜鉛メッキ面用塗料組成物は、(a) 上記固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂と、(b) 硬化剤とを含有することを特徴とする。

【0011】 本発明を以下詳細に説明する。

〔1〕 固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂

固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂は、下記一般式(1)により表されるものである。

## 【化3】



【0012】上記一般式(1)中のR<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は芳香族環を含有する有機基であり、R<sub>2</sub>は硫黄原子を含有する有機基である。

【0013】上記芳香族環を含有する有機基R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>としては、ビスフェノール骨格を含む有機基、ノボラック型の有機基、グリシジルアミン型の有機基などが挙げられるが、特にビスフェノール骨格を含む有機基が好ましい。

【0014】上記ビスフェノール骨格を含む有機基としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールF型エポキシ樹脂などのビスフェノール骨格と同等の分子構造のビスフェノール骨格を有するもの、またはこれらと類似の分子構造を有するものを挙げることができる。

【0015】また、上記一般式(1)中の硫黄原子を含有する有機基R<sub>2</sub>は、好ましくは下記一般式(2)により示されるポリサルファイド骨格である。

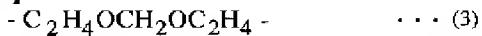
【化4】



【0016】上記一般式(2)中において、Sの平均含有量mの範囲は1～3であるのが好ましく、特に好ましくは1.5～2.5である。さらにポリサルファイド骨格の平均含有量nの範囲は1～50であるのが好ましく、特に好ましくは2～30である。

【0017】また上記一般式(2)中のR<sub>4</sub>は、2個以上の炭素原子を含有する有機基であるのが好ましく、特に下記一般式(3)により示されるものが好ましい。

【化5】



【0018】上述したようなポリサルファイド変性エポキシ樹脂の平均分子量は1000以上、好ましくは1500以上である。平均分子量が1000未満では室温で固体とならず、本発明の目的を達成することができない。

【0019】上述したような固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂は、例えば通常の固体エポキシ樹脂、すなわち固体ビスフェノール型エポキシ樹脂や固体ノボラック型エポキシ樹脂等と、ポリサルファイド骨格を有する物質（例えばメルカプタン末端ポリサルファイド化合物等）とを三級アミン類やアルカリなどの触媒の存在下、又は無触媒で、反応させることにより製造することができる。

【0020】上記固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂中のポリサルファイド骨格の含有量は、原料となるポリサルファイド骨格を有する化合物の分子量を適切に選択することにより、コントロールすることができる。また、固体ビスフェノール型エポキシ樹脂の分子量を適切に選択することによっても、ポリサルファイド骨格の含有量をコントロールすることができる。さらに、ポリサルファイド骨格を有する化合物とビスフェノール型エポキシ樹脂の反応比（反応させる両成分の量比）を調節することによってもポリサルファイド骨格の含有量をコントロールすることができる。

【0021】〔2〕塗料組成物

本発明の塗料組成物は、基本的には上述した(a) 固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を含有するものである。特に(a) 固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂と、(b) 硬化剤とを含有するものが好ましい。

【0022】(b) 硬化剤

上記硬化剤は、固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂のエポキシ基または水酸基と反応性を有するものであり、例えばポリアミン類、ポリアミノアミド類、ジシアノジアミド、イミダゾール類、酸無水物、ブロックイソシアネート及びメラミン樹脂などが挙げられる。

【0023】(1) ポリアミン類

ポリアミン類としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ペニタエチレンヘキサミン、イソフォロンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、m-キシレンジアミン、シクロヘキシルアミン、N-シアノエチルキシリレンジアミン、N-アミノエチルビペラジン、1-(2-アミノエチル)ビペラジン、N-シアノエチルキシリレンジアミン、メンタンジアミン、エポキシ樹脂を過剰なアミンと反応させて製造されるポリアミンエポキシ樹脂アダクト、ポリアミン-エチレンオキシドアダクト、ポリアミン-プロピレンオキシドアダクト、シアノエチル化ポリアミン、または、ポリアミン類

20 とフェノール類およびアルデヒド類等とを反応させて得られる脱水縮合物、変性ポリアミン（例えば、旭電化工業（株）製の「アデカハードナーEH-220」、「アデカハードナーEH-221」、「アデカハードナーEH-227」、「アデカハードナーEH-230」、「アデカハードナーEH-257-17」、「アデカハードナーEH-303B」、「アデカハードナーEH-531」及び「アデカハードナーEH-752D」、エイ・シー・アイ・ジャパン・リミテッド製「アンカミンMCA」、日本チバガイギー（株）製「アラルダイドX-1101」、油化シェルエポキシ（株）製の「エピキュア3012」、「エピキュア3255」、「エピキュアXD-358」、「エポメートB-002W」、「エポメートN-001」、「エポメートQX-2」及び「エポメートRX-3」、住友化学工業（株）製「スミキュア-AF」、三井石油化学工業（株）製の「エポミックQ-611」、大都産業（株）製の「ダイトクラールHD-438」、「ダイトクラールHD-801CB」、「ダイトクラールHD-Q」、「ダイトクラールI-1199」、「ダイトクラールJ-1666」、「ダイトクラールSK-900FCB」、「ダイトクラールX-

30 40 50

973」、「ダイトクラールX-1301S」、「ダイトクラールX-1321」、「ダイトクラールX-1777A」、「ダイトクラールX-1840」、「ダイトクラールX-1942」、「ダイトクラールX-2392」及び「ダイトクラールX-2733」、大日本インキ工業(株)製「ラッカマイドWH-036-S」、富士化成工業(株)製の「フジキュア#5001」、「フジキュア#5420」及び「フジキュアE-1604」、三和化学工業(株)製の「サンマイドE-1001」及び「サンマイドW-3000」、三洋化成工業(株)製の「リアクトCA-101」及び「リアクトCA-681」など)が挙げられる。

【0024】(2) ポリアミノアミド類

ポリアミノアミド類としては、例えば、旭電化工業(株)製の「アデカハードナーEH-203」及び「アデカハードナーEH-204」、富士化成工業(株)製の「トーマイド#225-ND」及び「トーマイド#245」、三和化学工業(株)製の「サンマイド#150-65」、「サンマイド#305-70X」、「サンマイド#351-55」及び「サンマイド#390-70」等が挙げられる。

【0025】(3) ジシアンジアミド

ジシアンジアミドとしては、シアナミドの重合により製造されるものを用いることができる。

【0026】(4) イミダゾール類

イミダゾール類としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウム・トリメテート、2-メチルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2-フェニルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2-エチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2-ウンデシルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2-フェニル-4,5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシ-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4,5-ジ(シアノエトキシメチル)イミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウム・クロライド、1,3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウム・クロライド等が挙げられる。

【0027】(5) 酸無水物

酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビストリメリテート、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水

フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルブチニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドセニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、アルキルスチレン-無水マレイン酸共重合体、クロレンド酸無水物、ポリアゼライン酸無水物などが挙げられる。

10 【0028】(6) ブロックイソシアネート

本発明で使用するブロックイソシアネートは、イソシアネート基を有する化合物のイソシアネート基をフェノール、アルコール、カブロラクタムなどでマスクして得られるものである。

【0029】(7) メラミン樹脂

本発明で使用するメラミン樹脂は、ジシアンジアミドまたは尿素をアンモニアの存在下で反応させて得られたものをホルマリンと反応させてメチロールメラミンとしたものである。このようなメラミン樹脂としては、例えば、三井サイアナミッド(株)製の「サイメル303」、住友化学工業(株)製の「スミマールM-40」、「スミマールM-66D」及び「スミマールM-55」などが挙げられる。

【0030】配合割合

上記(b) 硬化剤の使用量は、使用する硬化剤の種類によって異なるが、固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂100重量部に対して、0.5~80重量部程度であるのが好ましい。

【0031】なお、樹脂成分である固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂は、それ単独で使用するのが好ましいが、必要に応じて少量の通常の固形エポキシ樹脂(固形ビスフェノールエポキシ樹脂や固形ノボラック型エポキシ樹脂等)を混合して使用することができる。

【0032】その他の成分

本発明の塗料組成物は、基本的には上述した(a) 固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂、(b) 硬化剤(必要に応じて(c) 通常の固形エポキシ樹脂を添加)とに、さらに必要に応じて固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を溶解する有機溶媒、及び非反応性希釈剤あるいは反応性希釈剤などの相溶性あるいは親和性を有する物質などを添加することができる。

【0033】(1) 有機溶媒

固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を溶解する有機溶媒としては、ケトン系、芳香族炭化水素系、エーテル系、エステル系、アルコール系の化合物を用いることができる。具体的には、ケトン系のものとして、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等が挙げられる。また、芳香族炭化水素系のものとして、トルエン、キレン等が挙げられる。エーテル系のものとしては、メチ

ルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、テトラヒドロフラン等が挙げられる。また、エステル系のものとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ベンチル等が挙げられる。また、アルコール系のものとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。

【0034】溶解性、作業性等を考慮すると、上述の有機溶媒の中では、特に、メチルエチルケトン、キシレン、メチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン、シクロヘキサン等を用いるのが好ましい。

【0035】なお、上記有機溶媒等は、1種だけを用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0036】配合割合

固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂と、有機溶媒との配合割合は、用いる有機溶媒の種類等によって多少異なるが、一般に、固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂100重量部に対して、有機溶媒を50~300重量部とするのが好ましい。

#### 【0037】(2) 希釈剤

非反応性希釈剤としては、ジブチルフタレート、グリコールのエーテルーエーテル、スチレン、フェノール類等を用いることができる。

【0038】反応性希釈剤としては、n-ブチルグリジルエーテル、アリルグリジルエーテル、2-エチルヘキシルグリジルエーテル、フェニルグリジルエーテル、クレジルグリジルエーテル、ポリエチレングリコールグリジルエーテル、ポリプロピレングリコールグリジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリジルエーテル等を用いることができる。

#### 【0039】配合割合

固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂と、非反応性希釈剤あるいは反応性希釈剤との配合割合は、用いる非反応性希釈剤あるいは反応性希釈剤の種類等によって多少異なるが、一般に、固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂100重量部に対して、非反応性希釈剤あるいは反応性希釈剤を5~30重量部とするのが好ましい。

#### 【0040】(3) その他

本発明の塗料組成物には、上記成分の他にさらに必要に応じて、アルミニウム粉、カーボンブラック、ウォラストナイト、カオリン、クレー、リン酸亜鉛、酸化チタン、酸化鉄、珪砂、シリカ、シアニングリーン、シアニンブルー、タルク、炭酸カルシウム、ベントナイト、マイカ、水酸化アルミニウム、有機ベントナイト、雲母粉、黄鉛、亜鉛末、群青、石英粉、硫酸バリウム、鉄黒、鱗片状酸化鉄などの充填材、增量材、補強材、顔料、たれ止め剤など各種の添加剤を配合することができる。

#### 【0041】〔3〕溶融亜鉛メッキ面用塗料組成物

上述したような本発明の塗料組成物のうち、(a) 固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂と、(b) 硬化剤とを含有するものは、特に溶融亜鉛メッキ面に対する密着力が強く、しかも乾燥時間が短く、耐衝撃性が良好であるため、溶融亜鉛メッキ面用塗料組成物として好適である。

#### 【0042】

【作用】本発明の固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂は、良好な耐薬品性、接着性及び高い水蒸気遮断性を有する。

10 【0043】さらに、本発明の塗料組成物は、(a) 固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂と、(b) 硬化剤とを配合してなるので、溶融亜鉛メッキのように密着しにくい被着体にも密着し、乾燥時間が短く、耐衝撃性が良好で、亜鉛の消耗が激しい海岸地帯、重工業地帯、及び都市地帯においても長期の防食性を期待できる。

#### 【0044】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

#### 20 固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂の合成

固体ビスフェノール型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製 エピコート1004)85重量部を135°Cで溶解させた後、メルカプタン末端ポリサルファイド化合物(東レチオコール(株)製 チオコールLP-55)15重量部を添加混合し、メルカプタン基が完全に消失したことを確認した後、室温に冷却し、固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を得た。

#### 【0045】実施例2

#### 固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂の合成

30 固体ビスフェノール型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製 エピコート1004)90重量部を135°Cで溶解させた後、メルカプタン末端ポリサルファイド化合物(東レチオコール(株)製 チオコールLP-55)10重量部を添加混合し、メルカプタン基が完全に消失したことを確認した後、室温に冷却し、固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を得た。

#### 【0046】実施例3

#### 固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂の合成

40 固体ビスフェノール型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製 エピコート1004)95重量部を135°Cで溶解させた後、メルカプタン末端ポリサルファイド化合物(東レチオコール(株)製 チオコールLP-53)5重量部を添加混合し、メルカプタン基が完全に消失したことを確認した後、室温に冷却し、固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を得た。

#### 【0047】実施例4

実施例1で得られた固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂100重量部をメチルエチルケトン200重量部に溶解し、硬化剤として変性ポリアミン(旭電化工業

50 (株)製 アデカハードナーEH227)6.2重量部

を混合して、塗料組成物とした。これを所定の条件で硬化させ、溶融亜鉛メッキ鋼板への耐衝撃性を評価した。測定結果を組成とともに第1表に示す。

## 【0048】実施例5

実施例2で得られた固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂100重量部をメチルエチルケトン200重量部に溶解し、硬化剤として変性ポリアミン（旭電化工業（株）製 アデカハードナーEH227）6.9重量部を混合して、塗料組成物とした。これを所定の条件で硬化させ、溶融亜鉛メッキ鋼板への耐衝撃性を評価した。測定結果を組成とともに第1表に示す。

## 【0049】実施例6

実施例3で得られた固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂100重量部をメチルエチルケトン200重量部に溶解し、硬化剤として変性ポリアミン（旭電化工業（株）製 アデカハードナーEH227）5.7重量部を混合して、塗料組成物とした。これを所定の条件で硬化させ、溶融亜鉛メッキ鋼板への耐衝撃性を評価した。測定結果を組成とともに第1表に示す。

\*

第1表

## 組成（重量部）

## 固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂

実施例1の固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	100	—
-------------------------	-----	---

実施例2の固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	—	100
-------------------------	---	-----

## 硬化剤

アデカハードナーEH-227	6.2	6.9
----------------	-----	-----

## 溶媒

メチルエチルケトン	200	200
-----------	-----	-----

## 性能

耐衝撃性の測定	良好 <sup>(1)</sup>	良好 <sup>(1)</sup>
---------	-------------------	-------------------

## 【0053】

第1表（続き）

## 組成（重量部）

## 固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂

実施例3の固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	100	—
-------------------------	-----	---

## 固体ビスフェノール型エポキシ樹脂

エピコート1004	—	100
-----------	---	-----

## 硬化剤

アデカハードナーEH-227	5.7	8.3
----------------	-----	-----

## 溶媒

メチルエチルケトン	200	200
-----------	-----	-----

## 性能

耐衝撃性の測定	良好 <sup>(1)</sup>	不良 <sup>(2)</sup>
---------	-------------------	-------------------

【0054】注) (1) : 塗膜が溶融亜鉛メッキ鋼板に完全に密着したままであった。

(2) : 塗膜が溶融亜鉛メッキ鋼板に完全に剥離した。

【0055】第1表より明らかのように、本発明の塗料組成物は、塗膜が溶融亜鉛メッキ鋼板によく密着し、耐衝撃性に優れている。一方、比較例1の塗料組成物では、塗膜が溶融亜鉛メッキ鋼板から完全に剥離した。

## \*【0050】比較例1

固体ビスフェノールエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製 エピコート1004）100重量部をメチルエチルケトン200重量部に溶解し、硬化剤として変性ポリアミン（旭電化工業（株）製 アデカハードナーEH227）8.3重量部を混合して、塗料組成物とした。これを所定の条件で硬化させ、溶融亜鉛メッキ鋼板への耐衝撃性を評価した。測定結果を組成とともに第1表に示す。

## 10 【0051】耐衝撃性の測定

上記各実施例及び比較例の塗料組成物の耐衝撃接着性を評価するために、板厚0.5mmの溶融亜鉛メッキ鋼板（Z22）の上に塗料組成物をウェット膜厚200μmに塗布し、60°Cで30分硬化させた後、60°Cの温水に1日浸漬し、さらに、室温で10日間硬化させた。この溶融亜鉛メッキ鋼板の塗面を上にして、先端に半径6.35mmの丸みを持つ質量500gの重りを50cmの高さから落下させて耐衝撃性を評価した。

## 【0052】

## 実施例4 実施例5

## 実施例4 実施例5

実施例1の固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	100	—
-------------------------	-----	---

実施例2の固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	—	100
-------------------------	---	-----

アデカハードナーEH-227	6.2	6.9
----------------	-----	-----

メチルエチルケトン	200	200
-----------	-----	-----

耐衝撃性の測定	良好 <sup>(1)</sup>	良好 <sup>(1)</sup>
---------	-------------------	-------------------

## 実施例6 比較例1

## 実施例6 比較例1

実施例3の固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	100	—
-------------------------	-----	---

固体ビスフェノール型エポキシ樹脂	—	100
------------------	---	-----

エピコート1004	—	100
-----------	---	-----

アデカハードナーEH-227	5.7	8.3
----------------	-----	-----

メチルエチルケトン	200	200
-----------	-----	-----

耐衝撃性の測定	良好 <sup>(1)</sup>	不良 <sup>(2)</sup>
---------	-------------------	-------------------

## \*【0056】実施例7

実施例1で得られた固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂100重量部をテトラヒドロフラン200重量部に溶解し、硬化剤として変性ポリアミン（富士化成工業（株）製 フジキュア#5001）7.3重量部を混合して、塗料組成物とした。これを所定の条件で硬化させ、下記要領で溶融亜鉛メッキ鋼板への耐衝撃密着性を

## 11

評価した。測定結果を組成とともに第2表に示す。

## 【0057】比較例2

固形ビスフェノールエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製 エピコート1004）100重量部をテトラヒドロフラン200重量部に溶解し、硬化剤として変性ポリアミン（富士化成工業（株）製 フジキュア#5001）9.8重量部を混合して、塗料組成物とした。これを所定の条件で硬化させ、溶融亜鉛メッキ鋼板への耐衝撃密着性を実施例7と同様に評価した。測定結果を組成とともに第2表に示す。

## 【0058】耐衝撃密着性の測定

第2表

組成（重量部）	実施例7 比較例2	
固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂 実施例1の固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	100	—
固形ビスフェノール型エポキシ樹脂 エピコート1004	—	100
硬化剤 フジキュア#5001	7.3	9.8
溶媒 テトラヒドロフラン	200	200
性能 耐衝撃接着性の測定	良好 <sup>(1)</sup> 不良 <sup>(2)</sup>	

【0060】注) (1) : 塗膜が溶融亜鉛メッキ鋼板に完全に密着したままであった。

(2) : 塗膜が溶融亜鉛メッキ鋼板に完全に剥離した。

【0061】第2表より明らかなように、本発明の塗料組成物は、塗膜が溶融亜鉛メッキ鋼板によく密着し、耐衝撃密着性に優れている。一方、比較例2の塗料組成物では、塗膜が溶融亜鉛メッキ鋼板から完全に剥離した。

## 【0062】実施例8

## 固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂の合成

固形ビスフェノール型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製 エピコート1001）100重量部をキシレン4.5重量部に溶解させた後、メルカプタン末端ポリサルファイド化合物（東レチオコール（株）製 チオコールLP-3）50重量部を添加し、90℃で混合加熱した。メルカプタン基が完全に消失したことを確認した後、室温に冷却し、キシレンに溶解させた固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を得た。

## 【0063】実施例9

## 固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂の合成

固形ビスフェノール型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製 エピコート1001）100重量部をキシレン4.5重量部に溶解させた後、メルカプタン末端ポリサルファイド化合物（東レチオコール（株）製 チオコールLP-55）3.5重量部を添加し、90℃で混合加熱した。メルカプタン基が完全に消失したことを確認した後、室温に冷却し、キシレンに溶解させた固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を得た。

## 12

\*上記実施例7及び比較例2の塗料組成物の耐衝撃接着性を評価するために、板厚0.5mmの溶融亜鉛メッキ鋼板（Z22）の上に塗料組成物をウェット膜厚200μmに塗布し、60℃で30分硬化させた後、40℃・湿度100%の条件で1日放置し、さらに、室温で10日間硬化させた。この溶融亜鉛メッキ鋼板の塗面を上にして、先端に半径6.35mmの丸みを持つ質量500gの重りを50cmの高さから落下させた。さらに、その上にニチバン（株）製の幅18mmのセロテープを密着させて10一気に引き剥がして耐衝撃密着性を評価した。

## 【0059】

## ※【0064】実施例10

固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂の合成  
固形ビスフェノール型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製 エピコート1001）100重量部をシクロヘキサン13.5重量部に溶解させた後、メルカプタン末端ポリサルファイド化合物（東レチオコール（株）製 チオコールLP-55）3.5重量部を添加し、90℃で混合加熱した。メルカプタン基が完全に消失したことを確認した後、室温に冷却し、キシレンに溶解させた固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を得た。

## 【0065】実施例11

実施例8で得られたキシレンに溶解された固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を単独で塗料用組成物とした。これを所定の条件で硬化させ、溶融亜鉛メッキ鋼板への高湿条件で養生後の密着性を評価した。測定結果を組成とともに第3表に示す。

## 【0066】実施例12

実施例9で得られたキシレンに溶解された固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂を単独で塗料用組成物とした。これを所定の条件で硬化させ、溶融亜鉛メッキ鋼板への高湿条件で養生後の密着性を評価した。測定結果を組成とともに第3表に示す。

## 【0067】実施例13

実施例1で得られた固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂100重量部（シクロヘキサン100重量部に溶解したもの：固形分換算）と、硬化剤として変性ポリアミン（旭電化工業（株）製 アデカハードナーEH22

## 13

0) 6. 5重量部と、さらに添加剤として酸化チタン75重量部及びタルク75重量部を混合して、塗料組成物とした。これを所定の条件で硬化させ、溶融亜鉛メッキ鋼板への高湿条件で養生後の密着性を評価した。測定結果を組成とともに第3表に示す。

## 【0068】実施例14

実施例2で得られた固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂100重量部(キシレン35重量部に溶解したもの: 固形分換算)と、硬化剤として変性ポリアミン(旭電化工業(株)製 アデカハードナーEH220)1.6重量部と、さらに添加剤として酸化チタン75重量部及びタルク75重量部を混合して、塗料組成物とした。これを所定の条件で硬化させ、溶融亜鉛メッキ鋼板への高湿条件で養生後の密着性を評価した。測定結果を組成とともに第3表に示す。

## 【0069】実施例15

実施例10で得られたシクロヘキサンに溶解させた固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂100重量部(固体分換算)と、硬化剤として変性ポリアミン(旭電化工業(株)製 アデカハードナーEH220)5.0重量部と、さらに添加剤として酸化チタン75重量部及びタルク75重量部を混合して、塗料組成物とした。これを所定の条件で硬化させ、溶融亜鉛メッキ鋼板への高湿条件で養生後の密着性を評価した。測定結果を組成とともに\*

第3表

組成(重量部)	実施例11 実施例12	
固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	100	—
実施例8の固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	—	100
溶媒	45	45
キシレン	25/25	25/25
性能		
高湿条件で養生後の密着性の測定		

## 【0073】

第3表(続き)

組成(重量部)	実施例13 実施例14	
固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	100	—
実施例1の固体ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	—	100
溶媒	6.5	1.6
シクロヘキサン	100	50
添加剤		
酸化チタン	75	75
タルク	75	75
性能		
高湿条件で養生後の密着性の測定	25/25	25/25

## 【0074】

第3表(続き)

組成(重量部)	実施例15 比較例3	
固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	100	—
実施例10の固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂	—	100
固形ビスフェノール型エポキシ樹脂	—	100
硬化剤		
アデカハードナーEH-220	5.0	5.9
溶媒		
シクロヘキサン	100	100
添加剤		
酸化チタン	75	75
タルク	75	75
性能		
高湿条件で養生後の密着性の測定	25/25	6/25

【0075】第3表より明らかなように、本発明の塗料組成物は、塗膜が溶融亜鉛メッキ鋼板によく密着し、高湿条件で養生後の密着性に優れている。一方、比較例3の塗料組成物では、塗膜の溶融亜鉛メッキ鋼板への密着性が悪かった。

#### 【0076】

【発明の効果】以上に詳述した通り、本発明の固形ポリサルファイド変性エポキシ樹脂は、ポリサルファイド骨格を有しているので、可とう性、耐薬品性、耐久性、強靭性及び密着性に優れている。

\* 【0077】また、本発明の塗料組成物は、溶融亜鉛メッキ鋼板のように密着しにくい被着体にも密着し、乾燥時間が短く、耐衝撃性が良好である。

【0078】さらに本発明の塗料組成物は、溶融亜鉛メッキ鋼板の上に塗布して、亜鉛の消耗が激しい海岸地帯、重工業地帯、及び都市地帯において長期の防食を期待できる塗料となる。

【0079】以上の特性を有する本発明の塗料組成物は、橋梁、鉄道、建築物、船舶及び海洋構造物などに塗布し、防食性を向上させるのに好適である。